اسم المحاضرة الانتروبية (المبدأ الثالث في الترموديناميك)

اسم الدكتور/ة مواهرجي

التاريخ :

اسم المادة فيزياء

RBOHAMAK

الانتروبية (S): هي عبارة عن الفوضى والعشوائية لجزيئات المادة المكونة للجملة.

صلب ← سائلة ← غازية تزداد الانتروبية.

← يمكن استخدام تابع الانتروبية لمعرفة إمكانية معرفة الجريان التلقائي للعملية الترموديناميكية ويحدد الجهة وحالة التوازن.

* شروطه: أن تكون الجملة المعزولة أو بحكم المعزولة حيث كل تحول تلقائي يترافق بازدياد الانتروبية دائماً في جملة معزولة.

* في حال الجملة معزولة:

$\Delta S > 0$ تلقائي

$\Delta S < 0$ غير تلقائي

$\Delta S = 0$ توازن

* كل عملية تتم بسرعة وفجأة وازدادت الانتروبية تكون عملية تلقائية و أصبحت بحكم المعزولة.

تابع الانتروبية ← $dS = \frac{dq}{dT}$

طرق حساب ΔS :

1) التفاعلات $aA + bB \longrightarrow C$

$$\Delta S = \sum n S^{\theta}_{نواتج} - \sum n S^{\theta}_{نواتج}$$

((مجموع X أمثال الانتروبيات القياسية للمواد الناتجة _ مجموع X أمثال الانتروبيات القياسية للمواد المتفاعلة))

2) التفاعلات والتحولات الطورية:

$$P.T = const \longrightarrow ds = \frac{dq_P}{T} = \frac{dH}{T}$$

$$\xrightarrow{\text{تكامل}} \Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

3) الحالة العامة:

$$ds = \frac{dq}{dT} \xrightarrow{\text{حسب القانون الأول في الترموديناميك}} du = dq + dw$$

$$ds = \frac{du - dw}{T}$$

$$ds = \frac{du}{dT} - \frac{P.dv}{T} \Rightarrow ds = n c_v \frac{dT}{T} + nR\frac{T}{T}\frac{dv}{V}$$

$$\int ds = n c_v \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dv}{V}$$

$$\Delta S = n c_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$\Delta S = n c_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - nR \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

Scanned by CamScanner

$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$, $\Delta S = -nR \ln \frac{P_2}{P_1}$: $T = const$

$\Delta S = n C_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \longrightarrow V = const$

$\Delta S = n C_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \longrightarrow P = const$

المبدأ الثالث في الترمو ديناميك :

نص المبدأ الثالث على أن الأنتروبية للجسم البلوري الصرف الخالي من العيوب في شبكته البلورية عند درجة الصفر المطلق $-273,75 C^{\circ}$ يساوي الصفر

$$ds = \frac{dq_p}{dT} = \frac{dH}{T}$$

$$\int_0^T ds = \int_0^T \frac{n C_p \, dT}{T} = S_T - S_0 = n \int_0^T C_p \frac{dT}{T}$$

حسب المبدأ الثالث $\longrightarrow S_T = n \int_0^T C_p \frac{dT}{T}$

$$S_T = S^{\theta}_{298} + n \int_{298}^{T} C_p \frac{dT}{T}$$

$$\boxed{S_T = S^{\theta}_{298} + n C_p \ln \frac{T}{298}}$$

Scanned by CamScanner

• طاقة جبس (الطاقة الحرة) G :

* تعطى طاقة جبس بالعلاقة التالية : $G = H - TS$

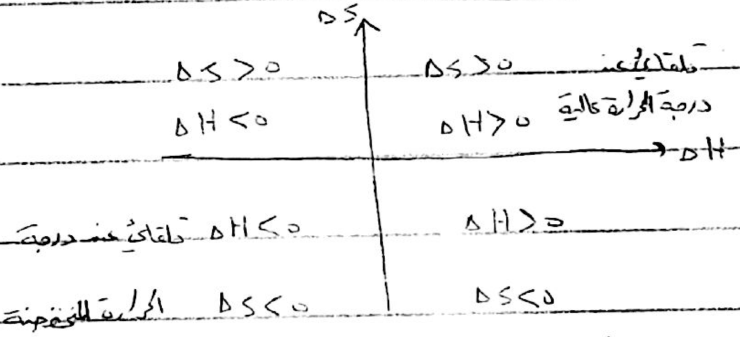
ويشترط هذه العلاقة لاستخدامها كمعيار لمعرفة تلقائية وجهة وحالة التوازن أن يكون الضغط ثابت ودرجة الحرارة ثابتة : $P,T = const$

$\Delta G < 0$ تلقائي

$\Delta G > 0$ غير تلقائي

$\Delta G = 0$ توازن

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$



س: علل التفاعلات الكيميائية التي تترافق بازدياد الانتروبية وهي ناشرة للحرارة هي دائما تلقائية؟

الحل : $\Delta S > 0 \ , \ \Delta H < 0$

$$\underset{(-)}{\Delta G} = \underset{(-)}{\Delta H} - \underset{(-)}{T\Delta S}$$

س: علل التفاعلات الكيميائية الماصة للحرارة والتي تترافق بانخفاض الانتروبية غير تلقائية؟

الحل : $\Delta H > 0 \ , \ \Delta S < 0$

$$\underset{(+)}{\Delta G} = \underset{(+)}{\Delta H} - \underset{(+)}{T\Delta S}$$

Scanned by CamScanner

مسألة (1) } سخن 3 mol من غاز الأرغون Ar من الدرجة $(20^\circ \to 70^\circ C)$ حجمه $1 m^3$

عند ضغط ثابت المطلوب: 1) احسب العمل W ؟

2) احسب ΔH ؟

3) احسب ΔU ؟

الحل: $R = 8{,}314\ J\,mol^{-1}K^{-1}$ ، $C_{p,Ar} = 20{,}8\ J\,mol^{-1}K^{-1}$

1) $W = -P\,dV = -nR(T_2 - T_1)$

$= -3 \times 8{,}314 \times 50$

$= -1247{,}1\ J$

2) $\Delta H = n\,C_{p,Ar}(\Delta t)$

$= 3 \times 20{,}8 \times 50$

$= 3120\ J$

3) $\Delta U = n\,C_v\,\Delta T \qquad ; C_v = C_p - R$

$(\frac{b}{1})$ $= n(C_p - R)\,\Delta T$

$= 3(20{,}8 - 8{,}314)\,50$

$= 1872{,}9\ J$

$(\frac{b}{2})$ $\Delta U = \Delta H - P\,\Delta V$

$= 3120 - 1247{,}1$

$= 1872{,}9\ J$

Scanned by CamScanner

مسألة (2): من المعطيات التالية $\Delta H = 168{,}2\ kJ$ ، $\Delta G = 210\ kJ$ عند الدرجة $t = 27^{\circ}$

احسب تغير الانتروبية في العملية السابقة؟

الحل:

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

$T\Delta S = \Delta H - \Delta G$

$\rightarrow \Delta S = \dfrac{\Delta H - \Delta G}{T} = \dfrac{16802 - 210}{27} = 160\ J$

♥ good luck ♥